

## 明 細 書

### イメージセンサ用カラーフィルタの製造方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、イメージセンサ(CCD、CMOS等)に用いられる高精細なカラーフィルタの着色像を形成するのに好適なイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] イメージセンサに用いられるカラーフィルタを作製する方法としては、染色法や印刷法、電着法、顔料分散法が知られている。このうち顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感放射線性組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルタを作製する方法であり、これらは顔料を使用しているため、得られた塗膜は光や熱等に安定である。そして、フォトリソ法によってパターンニングするため、位置精度が高く、大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルタを作製するのに好適な方法として広く利用されている。
- [0003] 顔料分散法によるカラーフィルタの作製においては、ガラス基板等の上に顔料を含む感放射線性組成物をスピスコータやロールコータ等によって塗布・乾燥させて塗膜を形成し、該塗膜をパターン露光し更に現像する。次いで、得られたパターン像の耐溶剤性や耐現像性、耐熱性を高めるために加熱処理(ポストバーク)工程が施され、塗膜の硬化を促進させて高耐久性の永久塗膜を得ている。このような工程を経ることによって第2色目以降の工程をできるだけ安定的に行なえるようにし、この操作を所望の色相数に合わせて複数繰り返すことでカラーフィルタを得ることができる。
- [0004] そして、液晶表示素子用カラーフィルタを作製する場合は通常、各色画素の間を遮光するためにブラックマトリックスと呼ばれる遮光層がコントラストを向上させる目的で設けられる。このため、各画素とブラックマトリックスとの間に隙間ができないように、各画素のパターンプロファイルは順テーパのパターンを形成するのが通常である。
- [0005] これに対し、イメージセンサ用カラーフィルタの場合は、画素の1辺の長さが $5\mu\text{m}$ 以下の高精細で高密度であることが望まれるため、ブラックマトリックス等を設けずに

各画素を独立させる必要がある。しかしながら、各画素を独立させたために、各画素を形成するにあたってしばしば不具合が発生し、パターン断面のプロファイルが矩形の画素が得られない問題がある。不具合としては、基材との接地面積が増加する方向にパターン像が変形する「すそ引き」や、ポストバークを行なった際に画素の角が丸まる「熱ダレ」の発生がある。すそ引きや熱ダレは微小なパターンの変形であり、従来のような大きな画素では問題とならないが、小画素では画素間距離が短くなるために膜厚減や混色を伴って各画素を所望の色に構成できない。特に高精細化が求められるイメージセンサ用のカラーフィルタにおいては、各画素のパターンプロファイルは重要な要素の一つである。

[0006] また、上記した顔料分散系の場合においては、顔料の粒子径が大きく露光時の紫外線を散乱させるため解像度が向上しないことから高精細化の要望に応えるには限界があった。更に、顔料の粒子径には分布があるため、色ムラのない均一な画素を形成するのが難しく、微細パターンが要求されるイメージセンサ用途としての使用には限界があった。これらの問題を解消する技術として、従来から染料を用いることによって、解像度を向上し画素内の色分布を均一にする例が特開平6-75375号公報等に知られている。

[0007] 染料を用いる方法には主として、基板上に染料を含む感光性組成物を用いたパターン像を形成し、形成されたパターン像を後から染色する染色法が用いられてきた。しかしながら、染色法は他の方法と比較して染色の度合いをコントロールするのが難しく、工程が複雑である等の問題があった。したがって、染色法と顔料分散法との欠点を解決するための手段として、染料を溶解して含む感光性組成物を用いてイメージセンサ用のカラーフィルタを作製する方法が検討されている。

[0008] 特にイメージセンサ用途である場合、イメージセンサの小型化の市場要求からカラーフィルタの厚みを薄くすることが求められ、具体的にはその膜厚が $1.5\mu\text{m}$ 以下であることが要求されている。このような薄い膜厚のカラーフィルタとしながら充分な色度を保持するためには、カラーフィルタを形成する硬化性組成物中に多量の染料(少なくとも固形分中に10質量%以上)を含有させることが必要となる。しかし、あまり染料の含有率を増やすと相対的に硬化性成分の割合が低下してまう結果、組成物の光

硬化性、光硬化後の耐熱性、非硬化部の現像性および光硬化部の残膜率が低下してしまう。そして、現像工程における光硬化部の残膜率の低下を起こして色度が低下したり、さらにポストバークの際には「すそ引き」や「熱ダレ」を伴ったパターン変形を招来して色度が変化してしまう等の大きな問題があった。

- [0009] 特にポストバークの際のパターン変形の問題は、顔料系に比し含有量の多い染料系において顕著である。上記の顔料分散法による顔料系カラーフィルタにおいては、硬化膜内に熱安定性のある顔料が分散していることで光硬化膜全体の耐熱性が高く、また「フィラー効果」によって形状が崩れにくいパターンが得られ、上記のようなパターン変形の問題は生じにくい。
- [0010] 以上のように、イメージセンサ用カラーフィルタは、高精細であることが求められることから染料含有の硬化性組成物が検討されている。特に、高精細と同時に薄膜化の要求をも満たすには、カラーフィルタを形成する硬化性組成物中に染料を高濃度で含有させる必要がある。しかし、染料系の場合、顔料系のような「フィラー効果」は期待できない。したがって、硬化膜中に存在する高濃度の染料は、膜物性を低下させる要因となり、結果的にすそ引きや熱ダレを伴って画素パターンプロファイルを悪化させていた。
- [0011] このような状況に関連し、パターンプロファイルのよい画素を得る技術として、1, 3, 5-トリアジン誘導体とN-フェニルグリシン類とを組合せて光重合開始剤成分に含む技術が特開2000-19728号公報に提案されている。しかし、この方法は顔料系を対象としているため、染料系である場合に生じ得るパターンプロファイルの悪化を改善し得るものではない。
- [0012] また、顔料系のレジストを用いた現像後の膜に紫外線照射を施す(加熱と共に)ことが特開平11-153708号公報において知られている。しかし、この方法も顔料系を対象とするものであり、ポストバークの被対象物であるレジスト形状の保障を目的とするものではなく、ポストバーク時の下地平坦化膜の熱分解を防止するものである。更に、顔料系の組成物を用いてポストバークと共に紫外線照射を施すことも特開平10-339959号公報において知られている。この方法も顔料系を対象とするものであり、二色目以降の色汚染を防止する目的で乾燥処理(ポストバーク)以外に紫外線照射を

も行なうものである。また、半導体製造用フォトリソ技術において、ポジ型レジスト膜に加熱に加えて紫外線照射を施す技術も特開平10-261571号公報に知られている。ポジ型系の場合、加熱及び紫外線照射は、パターン形成した際の非照射領域、すなわち未だ非反応の領域に対して更に行なわれるものである。これらはいずれも染料系ではない。したがって既述のように染料が多量に要求される染料系に構成されたときに問題となるパターンプロファイルの悪化の解消を目的としたものではなく、パターンプロファイルについては何ら開示がない。

[0013] さらに、染料系の感光性組成物を用いて固体撮像装置を作製する方法に関する開示が特許第3309514号にある。これは、光硬化効率の向上のための光に加え加熱する場合に、該加熱による変形を単に防止する点から、光硬化温度を60〜200℃に昇温すると共に該温度への昇温を徐々に行ない、急加熱による熱変形を回避して硬化促進を図ろうとするものである。しかしながら、微細なパターンで構成されるイメージセンサ用途の場合、上記温度範囲では昇温を徐々に行なうようにしてもパターンのすそ引きや熱ダレによる変形を完全に回避するには不十分である。

[0014] 上記以外に、イソシアネート基を介して感光性のビニル基を導入した感光性共重合化合物を用いて耐熱性等を向上させるもの(特開平6-230212号公報)、エポキシ基と不飽和二重結合を有する単量体からなる重合体に不飽和カルボン酸が付加されたアクリル系樹脂を用いて硬化後のパターン耐熱性を向上させるもの(特開平9-106072号公報)も提案されている。しかしながら、前者ではアルカリ可溶性樹脂が二重結合を有しないため、高精細かつ高密度が要求されるイメージセンサに適したパターンプロファイルに良化するまでには至っていない。また、後者では200℃を超える熱硬化を行なうため、熱に弱い染料を用いた系では染料の退色が起こる可能性がある。

特許文献1:特開平6-75375号公報

特許文献2:特開2000-19728号公報

特許文献3:特開平11-153708号公報

特許文献4:特開平10-339959号公報

特許文献5:特開平10-261571号公報

特許文献6:特許第3309514号

特許文献7:特開平6-230212号公報

特許文献8:特開平9-106072号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0015] 以上のように、従来における技術はいずれも顔料系や半導体製造用(ポジ)に関するものである。また、染料系に係る技術も提案されているものの、特に染料を用いることで高精細な矩形状に構成されたイメージセンサ用のカラーフィルタを作製するにあたり、良好なパターン形成が可能で、ポストバークした場合でも熱ダレ等を伴って変形(丸みを帯びたりすそ引きするなど)したり、パターンプロファイルが悪化するのを効果的に改善できる技術は、未だ確立されていないのが現状といえる。

[0016] 本発明は、上記に鑑みなされたものであり、略矩形に構成されて断面パターンプロファイルの良好な画素を得ることができ、ポストバーク等の加熱処理を行なった場合でも染料含有の画素における熱ダレ等による変形を効果的に防止することができるイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0017] 前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

<1> 染料、アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、及び光重合開始剤を含む光硬化性組成物を、基板上に直接または他の層を介して塗布し、その後乾燥して塗布膜を形成する工程と、前記塗布膜上に、特定のパターンを露光する工程と、露光された前記塗布膜をアルカリ現像液で現像処理する工程と、現像処理された前記塗布膜に20℃以上50℃以下で加熱しながら紫外線を照射する工程と、を含むことを特徴とするイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

[0018] <2> 紫外線が照射された前記塗布膜を100℃以上300℃以下(100〜300℃)で加熱処理する工程を更に含む前記<1>に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

[0019] <3> 厚さが3  $\mu$  m以下であり、かつピクセルサイズが5  $\mu$  m以下である画素パタ

ーンを形成する前記<1>又は<2>に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

[0020] <4> 前記紫外線を照射する工程において、現像処理された前記塗布膜に25℃以上40℃以下で加熱しながら紫外線を照射する前記<1>〜<3>のいずれか1つに記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

[0021] <5> 前記紫外線を照射する工程において、前記紫外線の波長が、200〜300 nmである前記<1>〜<4>のいずれか1つに記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

[0022] <6> 前記紫外線を照射する工程において、前記紫外線の照射時間が、10〜180秒である前記<1>〜<5>のいずれか1つに記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

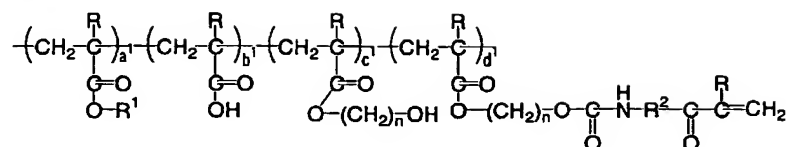
[0023] <7> 前記アルカリ可溶性樹脂が、分子中に重合性二重結合を有する分子鎖を含む前記<1>〜<6>のいずれか1つに記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

[0024] <8> 前記アルカリ可溶性樹脂が、前記分子鎖を側鎖に有し、前記分子鎖は、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びアリル基より選択される少なくとも一種を有する分子鎖である前記<1>〜<6>のいずれか1つに記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

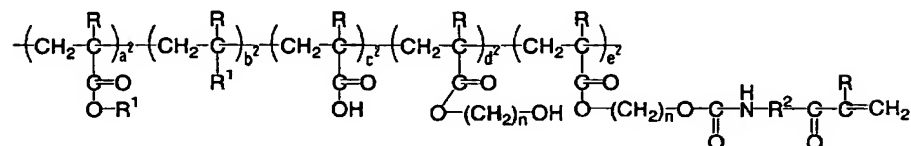
[0025] <9> 前記アルカリ可溶性樹脂が、下記一般式(1-1)〜一般式(1-3)で表される(メタ)アクリロイル基の少なくとも一つを有する樹脂である前記<1>〜<6>のいずれか1つに記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法である。

[化1]

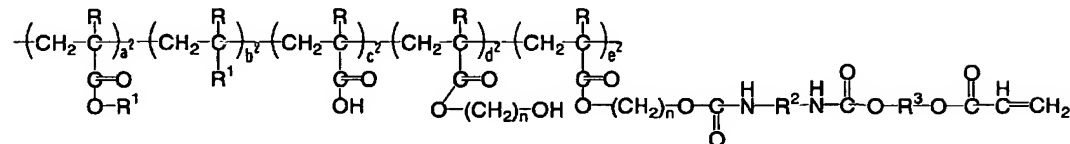
一般式 (1-1)



一般式 (1-2)



一般式 (1-3)



〔一般式(1-1)ー一般式(1-3)において、Rは、水素原子又はメチル基を表し、R<sup>1</sup>は、炭素数1ー18のアルキル基、炭素数1ー4のアルキル基もしくはアルコキシ基を有するフェニル基、炭素数6ー12のアリール基、又は炭素数7ー12のアラルキル基を表し、R<sup>2</sup>は、炭素数1ー18のアルキレン基、炭素数1ー4のアルキル基を有するフェニルカルバミン酸エステル基、又は炭素数3ー18の脂環式基を有するカルバミン酸エステル基を表し、R<sup>3</sup>は、炭素数2ー16の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。前記一般式(1-1)中のa<sup>1</sup>ーd<sup>1</sup>、前記一般式(1-2)中のa<sup>2</sup>ーe<sup>2</sup>、並びに前記一般式(1-3)中のa<sup>2</sup>ーe<sup>2</sup>は、繰り返し単位の含有モル比率(モル%)であり、一般式(1-1)において、b<sup>1</sup>は3ー50を、c<sup>1</sup>は3ー40を、d<sup>1</sup>は2ー60を表し、a<sup>1</sup>+b<sup>1</sup>+c<sup>1</sup>+d<sup>1</sup>=100を満たす。前記一般式(1-2)及び(1-3)において、b<sup>2</sup>は0ー85を、c<sup>2</sup>は3ー50を、d<sup>2</sup>は3ー40を、e<sup>2</sup>は2ー60を表し、a<sup>2</sup>+b<sup>2</sup>+c<sup>2</sup>+d<sup>2</sup>+e<sup>2</sup>=100を満たす。nは、2ー16を表す。〕

## 発明の効果

[0026] 本発明によれば、略矩形に構成されて断面パターンプロファイルの良好な画素を得ることができ、ポストバーク等の加熱処理を行なった場合でも染料含有の画素における熱ダレ等による変形を効果的に防止することができるイメージセンサ用カラーフィ

ルタの製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0027] [図1]図1は、パターンプロファイルの評価に用いるパターンの厚み及びパターン上部の平坦面端部からそのスノ端部までの長さを説明するための図である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0028] 本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法は、着色剤として染料を含有する組成物を用い、該組成物の現像後（ポストベークする場合には現像後ポストベーク前）に、現像処理後の塗布膜に20℃以上50℃以下の温度域で加熱しながら紫外線照射する光硬化処理（以下、「ポストキュア」ともいう。）を行なうことを特徴とするものである。

以下、本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法について詳述する。

- [0029] 本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法は、後述の本発明に係る光硬化性組成物を、基板上に直接または他の層を介して塗布し、その後乾燥（プリベーク）して塗布膜を形成する工程（以下、「塗膜形成工程」ともいう。）と、形成された塗布膜上に特定のパターンを露光する工程（以下、「露光工程」ともいう。）と、露光された塗布膜をアルカリ現像液で現像処理する工程（以下、「現像工程」ともいう。）と、現像処理された塗布膜に20℃以上50℃以下で加熱しながら紫外線を照射する工程（以下、「ポストキュア工程」ともいう。）とで構成したものである。これらの工程を経ることで染料で着色され、矩形状でパターンプロファイルの良好な画素パターンが設けられてなるイメージセンサ用カラーフィルタを作製することができる。また場合により、前記ポストキュア工程の後において更にポストベークを行なうようにすることができる。

- [0030] 前記塗膜形成工程は、本発明に係る光硬化性組成物を基板上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スリット塗布等の塗布方法を用いて塗布し、更に乾燥させて感光性組成物膜（塗布膜）を形成する。塗布は、基板の上に直接、あるいは他の層を介して行なうことができる。

- [0031] 前記基板は、本発明に係るイメージセンサ用途には特に制限はなく、例えば、シリコンなどの光電変換素子基板、相補性金属酸化膜半導体（CMOS）等が挙げられる。また、これらの基板上に反射防止膜が設けられてもよい。



また、これらの基板上に必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは基板表面の平坦化の為に、下塗り層を設けてもよい。

[0032] 前記露光工程は、前記塗膜形成工程において形成された塗布膜に、例えばマスク等を介して特定のパターンを露光する。露光の際に使用される放射線としては、特にg線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

[0033] 前記現像工程は、露光された塗布膜をアルカリ現像液で現像処理する工程である。前記アルカリ現像液としては、本発明に係る光硬化性組成物を溶解、かつ、露光部（放射線照射部）を溶解しないものであればいかなるものも用いることができる。具体的には、種々の有機溶剤及びその組合せやアルカリ性の水溶液を用いることができる。

[0034] 前記有機溶剤としては、本発明に係る光硬化性組成物を調製する際に使用可能な後述の溶剤が挙げられる。また、前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン等を含む水溶液が挙げられる。

[0035] 本発明に用いられるアルカリ現像液は、アルカリ濃度が好ましくはpH11～13、さらに好ましくはpH11.5～12.5となるように調整されたアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ濃度が、pH13を超えるとパターンの荒れや剥離、残膜率の低下が生じることがあり、pHが11未満であると現像速度が遅くなったり、残渣の発生がみられることがある。本工程では、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を用いて現像処理を好適に行なうことができる。現像方法には、例えばディップ法、スプレー法、パドル法等があり、現像温度は15～40℃とすることが好ましい。また、現像後は一般に流水にて洗浄を行なう。

[0036] そして本発明においては、前記現像工程の後（ポストバークを行なうときには現像工程後ポストバーク前）に更に、現像処理された塗布膜に20℃以上50℃以下で加熱しながら紫外線を照射するポストキュアを行なうポストキュア工程が設けられる。このポストキュア工程において、現像後のパターン像をポストキュアする、またポストベ

ークする場合にはポストバーク前に予めポストキュアすることによって、染料を用いて構成された塗布膜(すなわち最終的に画素を構成する膜)における熱ダレやすそ引きによる変形を効果的に防止することが可能であり、略矩形の形状を有し、矩形断面のパターンプロファイルの良好な画素を必ずしも加熱することなく形成することができる。特に微小な画素である場合においては、そのパターンプロファイルを保ち得る点で有効である。

[0037] 本発明におけるポストキュアは、20℃以上50℃以下(好ましくは25℃以上40℃以下)の比較的低温度の領域(低温度域)で加熱された状態で紫外線を照射することにより行なう。即ち、小画素のパターンプロファイルを保つためには画素形成過程での温度上限を抑え、また、硬化を促進するためにはある程度の温度が必要であり該温度を確保できる。該紫外線の波長は、光硬化性組成物中に含有される光重合開始剤に固有の吸収波長に依存するが、200〜300nmとするのが好適である。紫外線の光源としては、例えば高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ等を使用することができる。照射時間としては、10〜180秒、好ましくは20〜120秒、更に好ましくは30〜60秒である。

[0038] ポストキュアを加熱しながら行なう場合は一般に、ポストキュアの促進に有効な反面、熱でパターンプロファイルが損なわれ易くなるが、本発明における加熱は前記低温度域で行なうようにするので、染料を用いてイメージセンサ用に精細に構成された場合でもパターンプロファイルを損なうことがない。また、本発明において、光硬化性組成物中に含まれるアルカリ可溶性樹脂の分子中に重合性二重結合を有する分子鎖(好ましくは、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びアリル基の少なくとも一種を有する分子鎖)を含む場合にはポストキュアは効果的に促進され、紫外線照射時間を短縮できたり、現像後の塗膜への加熱処理をより低温にて行ない得る点で有用である。

[0039] したがって、本発明においては、ポストキュアを行なう際に温度が50℃を超える条件であると、特に画素が小さい場合はそのパターンプロファイルが崩れやすく、また、20℃未満の条件であると、たとえアルカリ可溶性樹脂として二重結合を有するものを使用しても十分な硬化が望めなくなるので好ましくない。

[0040] また、紫外線を照射した後、すなわち前記ポストキュア工程の後には、場合によりポ

ストキュア後の塗布膜を更に十分に硬化させる目的で、加熱処理(ポストバーク)を施す工程(ポストバーク工程)を設けることができる。ここでの加熱温度は、100〜300℃が好ましく、150〜250℃がさらに好ましい。また、加熱時間としては10分〜1時間程度が好ましく、5分〜30分程度がより好ましい。

従来のカラーフィルタの製造にあつては、上記のポストバーク工程は画素の耐久性を付与するために不可避な工程であつたが、本発明によれば必ずしもポストバーク工程は必要でない。また、ポストキュアが施されたときには、100℃以上の温度でポストバークを行なった場合でも画素形状の崩れをほとんど回避することが可能となる。

[0041] 本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法は、厚さが3  $\mu$ m以下(好ましくは2  $\mu$ m以下、最も好ましくは1.5  $\mu$ m以下)であり、ピクセルサイズ[即ち、画素(ディスプレイ上で独立処理が可能な画像の最小要素)の大きさ]が5  $\mu$ m以下(好ましくは3  $\mu$ m以下)である画素パターンを形成する場合に特に好適である。つまり、染料を用いて微小サイズに構成する場合に、上記のような熱時の熱ダレやすそ引き等に伴う変形を来たし易い点から、本発明において特に効果的である。

ここで、前記厚さは、基板上に設けられた画素の該基板の法線方向と略平行な高さをさし、前記ピクセルサイズ(画素の大きさ)は、配列された各画素の配列面(表示面)における最大幅をさし、例えば画素形状が正方形や矩形の場合には対角線の長さである。

[0042] 本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法においては、少なくとも染料とアルカリ可溶性樹脂と重合性モノマーと光重合開始剤とで構成された光硬化性組成物が用いられる。この光硬化性組成物は、一般に更に溶剤を用いて構成することができ、さらに必要に応じ添加物など他の成分を用いて構成することができる。

[0043] [染料]

本発明に係る光硬化性組成物は、染料の少なくとも一種を含有する。本発明において使用可能な染料には、特に制限はなく、従来より(特にカラーフィルタ用として)公知である染料から適宜選択して使用することができる。

具体的な例として、特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許第4、

808, 501号明細書、米国特許第5, 667, 920号明細書、米国特許第5, 059, 500号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報、特開平8-211599号公報、特開平4-249549号公報、特開平10-123316号公報、特開平11-302283号公報、特開平7-286107号公報、特開2001-4823号公報、特開平8-15522号公報、特開平8-29771号公報、特開平8-146215号公報、特開平11-343437号公報、特開平8-62416号公報、特開2002-14220号公報、特開2002-14221号公報、特開2002-14222号公報、特開2002-14223号公報、特開平8-302224号公報、特開平8-73758号公報、特開平8-179120号公報、特開平8-151531号公報等に記載の染料が挙げられる。

[0044] 化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノ系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサントゲン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、等の染料を好適に使用することができる。

[0045] また、アルカリ現像を行なうレジスト系に構成される場合には、現像によってバインダー及び／又は染料を完全に除去するという観点から、酸性染料及び／又はその誘導体が好適に使用することができる。その他、直接染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、アゾイック染料、分散染料、油溶染料、食品染料、及び／又は、これらの誘導体等も有用である。以下、前記酸性染料について説明する。

[0046] ー酸性染料ー

酸性染料は、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有するものであれば特に限定されないが、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩基性化合物との塩形成性、吸光度、光硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを考慮して選択されるのが好ましい。

[0047] 以下に酸性染料の具体例を挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。例えば、

acid alizarin violet N;

acid black 1, 2, 24, 48;  
acid blue 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29, 40, 45, 62, 70, 74, 80, 83,  
86, 87, 90, 92, 103, 112, 113, 120, 129, 138, 147, 158, 171, 182, 192  
, 243, 324:1;  
acid chrome violet K;  
acid Fuchsin;  
acid green 1, 3, 5, 9, 16, 25, 27, 50;  
acid orange 6, 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52, 56, 63, 74, 95;  
acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31, 34, 35, 37, 42, 44, 50, 5  
1, 52, 57, 66, 73, 80, 87, 88, 91, 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 133,  
134, 138, 143, 145, 150, 151, 158, 176, 183, 198, 211, 215, 216, 217  
, 249, 252, 257, 260, 266, 274;  
acid violet 6B, 7, 9, 17, 19;  
acid yellow 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 29, 34, 36, 42, 54, 72, 73, 76  
, 79, 98, 99, 111, 112, 114, 116, 184, 243;  
Food Yellow 3;

及びこれらの染料の誘導体が挙げられる。

- [0048] 上記のうち、acid black 24; acid blue 23, 25, 29, 62, 80, 86, 87, 92, 1  
38, 158, 182, 243, 324:1; acid orange 8, 51, 56, 74, 63, 74; acid red  
1, 4, 8, 34, 37, 42, 52, 57, 80, 97, 114, 143, 145, 151, 183, 217; acid  
violet 7; acid yellow 17, 25, 29, 34, 42, 72, 76, 99, 111, 112, 114, 11  
6, 184, 243; Acid Green 25; 等の染料及びこれらの染料の誘導体が好ましい。
- [0049] また、上記以外の、アゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料も好ましく、  
C. I. Solvent Blue 44, 38, C. I. Solvent Orange 45, Rhodamine B, Rho  
damine 110, 2, 7-Naphthalenedisulfonic acid, 3-[(5-chloro-2-pheno  
xyphenyl)hydrazono]-3, 4-dihydro-4-oxo-5-[(phenylsulfonyl)amino]  
-, 等の酸性染料、及びこれらの染料の誘導体も好適に使用することができる。
- [0050] 前記染料の本発明に係る光硬化性組成物中における含有量としては、該組成物

の固形分に対して、5〜70質量%が好ましく、10〜65質量%がより好ましく、また、画素の濃度とその断面の矩形性とのバランスを図る観点からは20〜60質量%が特に好ましい。

[0051] [アルカリ可溶性樹脂]

本発明に係る光硬化性組成物は、アルカリ可溶性樹脂の少なくとも一種を含有する。アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像性を有するカルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を有し、アルカリ可溶性樹脂が酸価100〜250mgKOH/gの範囲にあるものが好適である。

具体的な例として、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶性であると共に弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられ、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が有用である。このほか、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等や、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニールピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、等も有用である。

[0052] 前記アルカリ可溶性樹脂は、親水性を有するモノマーを共重合してもよく、該モノマーとしては、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級及び3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐又は直鎖のブチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

他の親水性を有するモノマーとして、テトラヒドロフルフリル基、燐酸、燐酸エステル

、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸及びその塩、モルホリノエチル基等を含んだモノマー等も有用である。

[0053] 本発明においては特に、分子中に重合性二重結合(エチレン性不飽和基)を有する分子鎖を含む高分子重合体を含むものが好適である。分子中に重合性二重結合を有する分子鎖を含む高分子重合体は、アルカリ可溶性であってエチレン性不飽和結合等の重合性二重結合を有するものであれば用いることができ、例えば、エチレン性不飽和結合を有するポリマー等を挙げることができる。

[0054] この場合、アルカリ可溶性樹脂の全体量に占める「分子中に重合性二重結合を有する分子鎖を含む高分子重合体」の割合としては、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、30質量%以上が特に好ましい。該割合が、10質量%未満であると画素のパターンプロファイルが矩形からずれてしまうことがある。また、アルカリ可溶性樹脂中に占める二重結合の量としては、樹脂1グラム中のミリモル量で表示したときに1〜5mmol/gが好ましく、より好ましくは1〜4.5mmol/g、更に好ましくは1.5〜4.0mmol/gである。

[0055] 次に、エチレン性不飽和基を有するポリマーの例を示す。但し、炭素-炭素不飽和結合が含まれていれば下記に限定されるものではない。

エチレン性不飽和基を含有するポリマーとしては、OH基を有する例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートと、COOH基を含有する例えばメタクリル酸と、これらと共重合可能なアクリル系もしくはビニル系化合物等のモノマーとの共重合体に、OH基と反応性を有するエポキシ環と炭素-炭素不飽和結合基とを有する化合物(例えばグリシジルアクリレートのような化合物)を反応させて得られる化合物等が使用できる。OH基と反応性を有するものとしてはエポキシ環のほか、酸無水物、イソシアネート基を有し、アクリロイル基を有する化合物も使用できる。また、特開平6-102669号、特開平6-1938号の公報に記載の、エポキシ環を有する化合物にアクリル酸のような不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物に、飽和もしくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる反応物も使用できる。COOHのようなアルカリ可溶化基と炭素-炭素不飽和結合基とを併せ持つ化合物として、例えば、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製)、Photomer6173(COOH含有Polyurethane acrylic olig

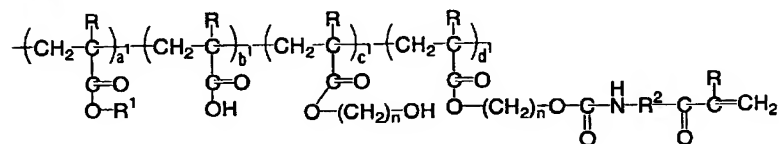
omer、Diamond Shamrock Co. Ltd.、製)、ビスコートR-264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業(株)製)、サイクロマーPシリーズ、プラクセル CF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業(株)製)、Ebecryl3800(ダイセルユーシービー(株)製)などが挙げられる。

[0056] このうち、クロトン基、アクリル基、メタクリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、プロピルエステル基、ビニルエステル基、及びアリルオキシアルキル基から選ばれる少なくとも1種を有する分子鎖を側鎖に含む高分子重合体が有用であり、アクリル基、メタクリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びアリル基より選択される少なくとも一種を有する分子鎖を側鎖に含む高分子重合体が有用であり、特にアクリロイル基、メタクリロイル基、及びアリル基より選択される少なくとも一種を有する分子鎖を側鎖に含む高分子重合体が有用である。

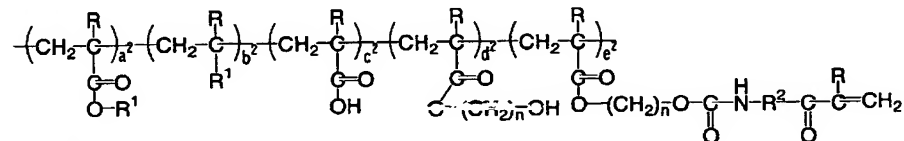
[0057] 前記アルカリ可溶性樹脂の中でも、前記分子鎖として、下記一般式(1-1)〜一般式(1-3)で表される(メタ)アクリロイル基を有する樹脂が好ましい。なお、(メタ)アクリロイルは、アクリロイル又はメタクリロイルを表すものである。

[0058] [化2]

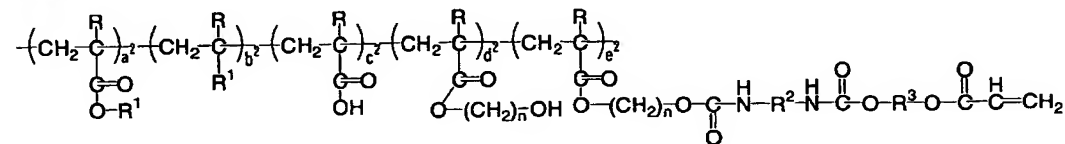
一般式(1-1)



一般式(1-2)



一般式(1-3)



[0059] 前記一般式(1-1)〜一般式(1-3)において、Rは、水素原子又はメチル基を表し



、 $R^1$ は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～4のアルキル基もしくはアルコキシ基を有するフェニル基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を表し、 $R^2$ は、炭素数1～18のアルキレン基、炭素数1～4のアルキル基を有するフェニルカルバミン酸エステル基、又は炭素数3～18の脂環式基を有するカルバミン酸エステル基を表し、 $R^3$ は、炭素数2～16の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。前記一般式(1-1)中の $a^1$ ～ $d^1$ 、前記一般式(1-2)中の $a^2$ ～ $e^2$ 、並びに前記一般式(1-3)中の $a^2$ ～ $e^2$ は、繰り返し単位の含有モル比率(モル%)であり、一般式(1-1)において、 $b^1$ は3～50を、 $c^1$ は3～40を、 $d^1$ は2～60を表し、 $a^1 + b^1 + c^1 + d^1 = 100$ を満たし、前記一般式(1-2)及び(1-3)において、 $b^2$ は0～85を、 $c^2$ は3～50を、 $d^2$ は3～40を、 $e^2$ は2～60を表し、 $a^2 + b^2 + c^2 + d^2 + e^2 = 100$ を満たす。 $n$ は、2～16を表す。

[0060] 以下、各基について詳細に説明する。

前記一般式(1-1)～(1-3)において、 $R^1$ は、炭素数1～18(C1～C18)のアルキル基、炭素数1～4(C1～C4)のアルキル基もしくはアルコキシ基を有するフェニル基、炭素数6～12(C6～C12)のアリール基、又は炭素数7～12(C7～C12)のアラルキル基を表す。以下、同様に炭素数を「C」で略記する。

[0061] 前記 $R^1$ で表されるC1～C18のアルキル基は、直鎖、分岐もしくは環状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-ブロモプロピル基、等が挙げられる。

前記 $R^1$ で表される、フェニル基に含まれるC1～C4のアルキル基としては、前記C1～C18のアルキル基の具体例のうち炭素数1～4のアルキル基を挙げることができ、また、該フェニル基に含まれるC1～C4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

前記 $R^1$ で表されるC6～C12のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、等が挙げられる。

前記 $R^1$ で表されるC7～C12のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネ

チル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメキシベンジル基、等が挙げられる。

[0062] 前記一般式(1-1)～(1-3)中、 $R^2$ は、C1～C18のアルキレン基、C1～C4のアルキル基を有するフェニルカルバミン酸エステル基、又はC3～C18の脂環式基を含むカルバミン酸エステル基を表す。

[0063] 前記 $R^2$ で表されるC1～C18のアルキレン基は、前記 $R^1$ で表されるC1～C18のアルキル基のうち2価になったものが挙げられる。

前記 $R^2$ で表されるフェニルカルバミン酸エステル基に含まれる、C1～C4のアルキル基としては、前記 $R^1$ で表されるC1～C18のアルキル基の具体例のうち炭素数1～4のものが挙げられる。フェニルカルバミン酸エステル基は、 $-\text{OCO}-\text{NH}-\underset{\text{6}}{\text{C}}\underset{\text{4}}{\text{H}}-$ で表される構造であり、C1～C4のアルキル基はこの中のフェニレン基の置換基である。

前記 $R^2$ で表されるカルバミン酸エステル基に含まれる、C3～C18の脂環式基としては、シクロペンチル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、イソホロン基、ジシクロヘキシル基、等が挙げられる。カルバミン酸エステル基は $-\text{NH}-\text{COO}-$ で表される構造であり、C3～C18の脂環式基は該構造と共に2価の基を形成している。

[0064] 前記一般式(1-1)～(1-3)中、 $R^3$ は、炭素数2～16の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。具体的には、前記 $R^1$ で表されるC1～C18のアルキル基のうち、炭素数2～16のものが2価になったものを好適に挙げることができる。

[0065] 前記一般式(1-1)中の $a^1-d^1$ 、前記一般式(1-2)中の $a^2-e^2$ 、並びに前記一般式(1-3)中の $a^2-e^2$ は、繰り返し単位の含有モル比率(モル%)である。

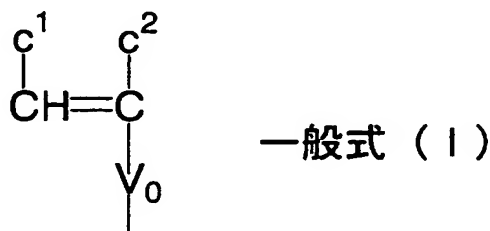
前記一般式(1-1)中の $a^1-d^1$ について、 $b^1$ は3～50、好ましくは5～40を表し、 $c^1$ は3～40、好ましくは10～30を表し、 $d^1$ は2～60、好ましくは5～50を表し、 $a^1+b^1+c^1+d^1=100$ を満たす。また、前記一般式(1-2)及び(1-3)中の $a^2-e^2$ について、 $b^2$ は0～85、好ましくは0～80を表し、 $c^2$ は3～50、好ましくは5～40を表し、 $d^2$ は3～40、好ましくは8～30を表し、 $e^2$ は2～60、好ましくは2～50を表し、 $a^2+b^2+c^2+d^2+e^2=100$ を満たす。

[0066] また、一般式(1-1)～(1-3)中のnは、2～16であり、好ましくは4～12である。

[0067] 上記した一般式(1-1)～一般式(1-3)のうち、R<sup>1</sup>がアラルキル基を表す場合が好ましく、より好ましくはベンジル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数2～16のアルキレン基、又は下記ジイソシアネートの(NCO)を除いた残基を表す場合が好ましい。前記ジイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2, 4-トルイレンジイソシアネート、o-トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートであり、好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートを含む。また、前記R<sup>3</sup>としては、 $-(CH_2)_n-$  [nは2～10の整数を表す。]が好ましく、より好ましくは $-(CH_2)_n-$  [nは2～6の整数を表す。]である。

[0068] 上記に加え、前記分子鎖として、下記一般式(I)で表される重合性二重結合基を有するアルカリ可溶性樹脂も好適である。

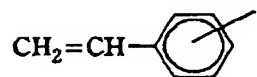
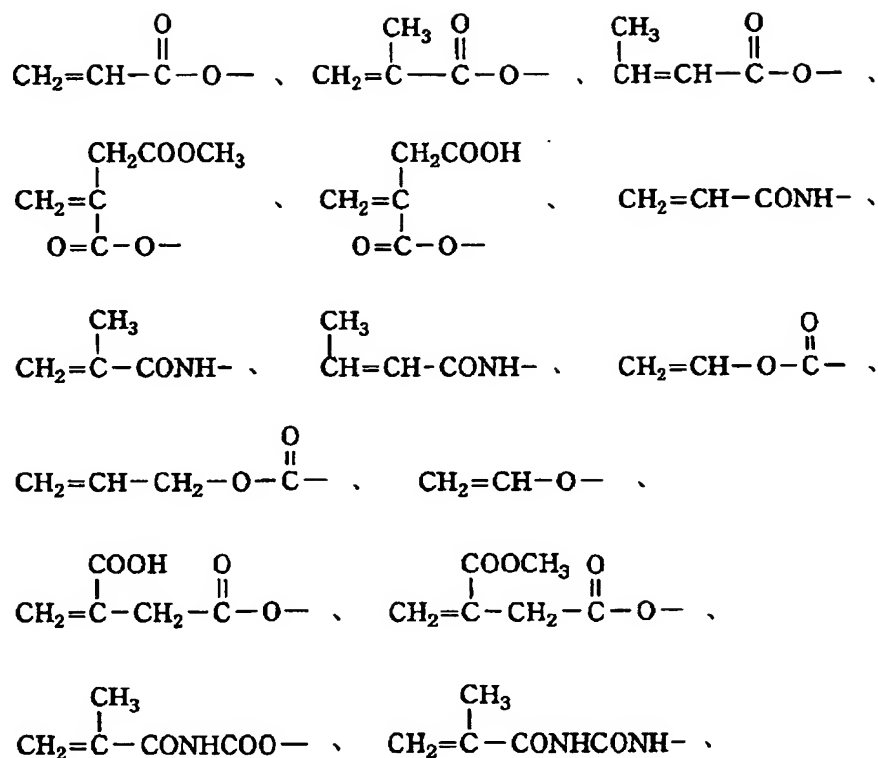
[化3]



[0069] 前記一般式(I)において、V<sub>0</sub>は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2COO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONHCOO-$ 、 $-CONHCONH-$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-CON(X^3)-$ 、 $-SO_2N(X^3)-$ 又は $-C_6H_4-$ を表す(X<sup>3</sup>は、水素原子又は炭化水素基を表す。)。c<sup>1</sup>及びc<sup>2</sup>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭化水素基、 $-COOZ'$ 、又は炭化水素を介した $-COOZ'$ を表し、c<sup>1</sup>とc<sup>2</sup>とは互いに同一でも異なってもよく、Z'は水素原子又は置換されてもよい炭化水素基を表す。

[0070] 以下に、前記一般式(I)で表される重合性二重結合基の具体的な例を示す。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。

[0071] [化4]



[0072] 本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、3,000～300,000が好ましく、5,000～100,000がさらに好ましく、10,000～80,000が特に好ましい。

[0073] 前記アルカリ可溶性樹脂の本発明に係る光硬化性組成物中における含有量は、0.5～15質量%が好ましく、1.0～12質量%がより好ましい。該含有量が、0.5質量%未満であると現像の進行が遅くなり製造コストの増大を招く可能性があり、15質量%を超えると良好なパターンプロファイルが得られなくなることがある。

[0074] [重合性モノマー]

本発明に係る光硬化性組成物は、重合性モノマーの少なくとも一種を含有する。重合性モノマーとしては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧

下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物が好ましく、その例として、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタクリレート;ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、その他グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、及び特開昭51-37193号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、及び特公昭52-30490号の各公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレート、及びこれらの混合物を挙げることができる。更に、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300-308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものが挙げられる。

[0075] 重合性モノマーの本発明に係る光硬化性組成物中における含有量は、該組成物の固形分に対して、0.1-90質量%が好ましく、1.0-80質量%がさらに好ましく、2.0-70質量%が特に好ましい。

[0076] [光重合開始剤]

本発明に係る光硬化性組成物は、光重合開始剤の少なくとも一種を含有する。光重合開始剤は、上記の重合性モノマー及び分子中に重合性二重結合を有する場合のアルカリ可溶性樹脂の重合が可能なものであれば特に限定はなく、重合特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点から選択されることが望ましい。

[0077] 例えば、ハロメチルトリアジン系化合物、オキシム系化合物、 $\alpha$ -アミノケトン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を用いて好適に構成することができる。

[0078] ハロメチル-s-トリアジン系化合物として、例えば、特公昭59-1281号公報に記載のビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス-ハロメチル-s-トリアジン化合物及び4-(p-アミノフェニル)-2, 6-ジ-ハロメチル-s-トリアジン化合物、等が挙げられる。

その他市販品として、みどり化学社製のTAZシリーズ(例えば、TAZ-107、TAZ-110、TAZ-104、TAZ-109、TAZ-140、TAZ-204、TAZ-113、TAZ-123など)等が挙げられる。

[0079] オキシム系化合物としては、特に限定はなく、例えば、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタンジオン、1-(4-メチルスルファニル-フェニル)-ブタン-1, 2-ブタン 2-オキシム-O-アセタート、1-(4-メチルスルファニル-フェニル)-ブタン-1-オンオキシム-O-アセタート、ヒドロキシイミノ-(4-メチルスルファニル-フェニル)-酢酸エチルエステル-O-アセタート、ヒドロキシイミノ-(4-メチルスルファニル-フェニル)-酢酸エチルエステル-O-ベンゾアート、等が挙げられる。

[0080]  $\alpha$ -アミノケトン系化合物としては、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ(例えば、イルガキュア907、イルガキュア369など)、2-メチル-1-フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1, 等が挙げられる。

[0081] これら光重合開始剤には増感剤や光安定剤を併用することができる。

その具体的な例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノン、2-エチル-9, 10-アントラキノン、2-t-ブチル-9, 10-アントラキノン、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(

ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(又はミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール系化合物等、チヌビン1130、同400等が挙げられる。

[0082] 上記光重合開始剤以外に更に、以下に示す他の公知の光重合開始剤を使用することもできる。具体的には、米国特許第2,367,660号明細書に記載のビシナールポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2,367,661号及び第2,367,670号明細書に記載の $\alpha$ -カルボニル化合物、米国特許第2,448,828号明細書に記載のアシロインエーテル、米国特許第2,722,512号明細書に記載の $\alpha$ -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3,046,127号及び第2,951,758号明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第3,549,367号明細書に記載のトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物、等を挙げることができる。

[0083] 上記以外にさらに、ハロメチルオキサジアゾール等の活性ハロゲン化合物から選択される少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、3-アリアル置換クマリン化合物、ロフィン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、等が挙げられる。

[0084] 前記ハロメチルオキサジアゾール等の活性ハロゲン化合物の例としては、特公昭57-6096号公報に記載の2-ハロメチル-5-ビニル-1,3,4-オキサジアゾール化合物等や、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール等が挙げられる。

[0085] また、PANCHIM社製のTシリーズ(例えば、T-OMS、T-BMP、T-R、T-Bなど)、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ(例えば、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149、イルガキュア819、イルガキュア261など)、ダロキュアシリーズ(例えばダロキュア1173など)等も有効である。その他、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタンジオン、2-ベンジル-2

ージメチルアミノー4ーモルホリノブチロフェノン、2ージメトキシー2ーフェニルアセトフェノン、2ー(オークロルフェニル)ー4, 5ージフェニルイミダゾリル二量体、2ー(オーフルオロフェニル)ー4, 5ージフェニルイミダゾリル二量体、2ー(オーメトキシフェニル)ー4, 5ージフェニルイミダゾリル二量体、2ー(pーメトキシフェニル)ー4, 5ージフェニルイミダゾリル二量体、2ー(pージメトキシフェニル)ー4, 5ージフェニルイミダゾリル二量体、2ー(2, 4ージメトキシフェニル)ー4, 5ージフェニルイミダゾリル二量体、2ー(pーメチルメルカプトフェニル)ー4, 5ージフェニルイミダゾリル二量体、ベンゾインイソプロピルエーテル等も有用に用いられる。

[0086] 本発明においては、紫外線波長領域(紫外領域)に最大吸収を有する光重合開始剤を併用することもできる。

この場合は特に、ポストキュア時における照射を紫外領域の波長光を用いて好適に行なうことができる。紫外領域の波長光を用いたときには、短時間にポストキュアを完了することが可能であり、その後に更にポストバークを行なった場合でも、染料を主に含む画素において生じやすい熱ダレやすそ引きによる変形を効果的に防止することができ、矩形で断面パターンプロファイルの良好な画素を得ることができる。

[0087] 具体的な例として、300nm以下の紫外領域に極大吸収波長を有する光重合開始剤の少なくとも一種と、300nmを超える波長領域(例えば310ー420nm)に極大吸収波長を有する光重合開始剤の少なくとも一種とを含む、二種以上の光重合開始剤を用いて好適に構成することができる。この場合には、単に二種以上の光重合開始剤を含むのではなく、極大吸収波長が300nmを超える光重合開始剤と共に極大吸収波長が300以下の光重合開始剤を含有して、パターン露光を300nmを超える(特に310ー420nm)波長光により、ポストキュアを300nm以下の短波長光により、行なうようにすることができる。

[0088] 上記のように構成する場合、300nmを超える波長域(例えば310ー420nm)に極大吸収波長を有する光重合開始剤は、既述の光重合開始剤から選択することができる。また、300nm以下の紫外領域に極大吸収波長を有する光重合開始剤としては、例えば、Epacure TZT(Fratelli Lambert社製)、Kayacure BTC, Kayacure ITX(日本化薬社製)等のカルボニル化合物、Vicure 55(Stauffer AKZO社



製)等のジカルボニル化合物、Esacure KIP100F, Esacure KT37(Siebel Henger社製)、FIRST DEAP(FIRST CHEMICAL社製)等のアセトフェノン化合物、BENZOIN B, BENZOIN PS-8A(和光純薬社製)等のベンゾインエーテル化合物、Kayacure EPA, Kayacure DMBI(日本化薬社製)等のアミノカルボニル化合物、Triazine A, Triazine PP, Triazine B(Panchim社製)等のハロゲン化合物などを挙げることができる。

[0089] 光重合開始剤の本発明に係る光硬化性組成物中における含有量は、前記重合性モノマー及び分子中に重合性二重結合を有する分子鎖を含む場合のアルカリ可溶性樹脂の総固形分に対して、0.01〜50質量%が好ましく、1〜30質量%がより好ましく、1〜20質量%が特に好ましい。該含有量が、0.01質量%未満であると重合反応が進み難くなることがあり、50質量%を超えると重合率は大きくなるが分子量が低くなり、膜強度が弱くなることがある。

[0090] 本発明に係る光硬化性組成物には上記以外に、更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましい。例えば、ハイドロキノン、p-メキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

[0091] [溶剤]

本発明に係る光硬化性組成物は、一般には必要に応じ更に溶剤を用いて構成することができる。溶剤は、既述の各種成分の溶解性や、組成物としたときの塗布性を満足するものであれば限定されないが、特に染料、アルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選択されることが好ましい。

[0092] 前記溶剤の例としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メキシ酢酸メチル、メキシ酢酸エチル、メキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、等；

- [0093] 3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等の3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、等；また、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等の2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、等；
- [0094] エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、等；
- [0095] ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、等；或いは、芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、等；が挙げられる。
- [0096] 上記溶剤のうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等がより好適である。
- [0097] [他の成分]

本発明に係る光硬化性組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、上記以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、

凝集防止剤等を加えることができる。

[0098] これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロアルキルアクリレート等の結着樹脂以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；2, 2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジtert-ブチルフェノール等の酸化防止剤；2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

[0099] また、未硬化部のアルカリ溶解性を促進し、光硬化性組成物における現像性の更なる向上を図る場合には、光硬化性組成物に更に、有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸を添加することができる。具体的な例として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸などの脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸などの脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸などの芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸などの芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸

、ウンベル酸などのその他のカルボン酸が挙げられる。

[0100] 本発明のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法により得られたイメージセンサ用カラーフィルタは、CCD等のイメージセンサに好適であり、特に100万画素を超えるような高解像度のCCD素子やCMOS素子等に好適である。このイメージセンサ用カラーフィルタは、例えばCCDを構成する各画素の受光部と集光するためのマイクロレンズとの間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。

## 実施例 1

[0101] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

[0102] <Yellow画素の形成>

### 1) 光硬化性組成物Yの調製

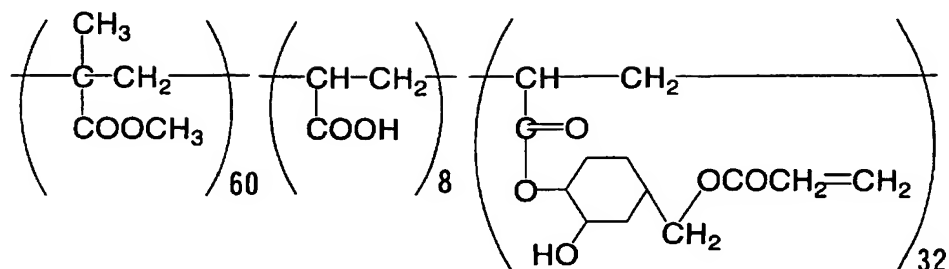
下記組成を混合して溶解し、光硬化性組成物Yを調製した。

#### <組成>

- |                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| ・エチルラクテート(溶剤)                     | …734部 |
| ・下記の共重合体1                         | …116部 |
| (質量平均分子量Mw=20,000、酸価30;アルカリ可溶性樹脂) |       |
| ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート             | … 80部 |
| (重合性モノマー;日本化薬(株)製)                |       |
| ・CGI-124                          | … 20部 |
| (o-アシルオキシム系光重合開始剤;チバガイギー(株)製)     |       |
| ・Valifast Yellow 1101             | … 50部 |
| (染料;オリエント化学工業(株)製)                |       |

[0103] [化5]

共重合体 1



[0104] 2) 下塗り層付シリコンウエハー基板の作製

6inchシリコンウエハーをオープン中で200℃のもと30分以上加熱処理した。次いで、このシリコンウエハー上に下塗り用樹脂CT2000L(富士フイルムアーチ(株)製)を乾燥膜厚2 $\mu$ mになるように塗布し、更に220℃のオープン中で1時間加熱乾燥させて下塗り層付シリコンウエハー基板を得た。

[0105] 3) 塗布膜の露光・現像

前記1)で調製した光硬化性組成物Yを、前記2)で得られた下塗り層付シリコンウエハー基板の下塗り層上に塗布し、光硬化性の塗布膜を形成した。そして、この塗布膜の乾燥膜厚が1 $\mu$ mになるように、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理(プリベーク)を行なった。

[0106] 続いて、形成された塗布膜に対し、i線ステップ露光装置FPA-3000i5+(Canon(株)製)を使用して365nmの波長でパターンが2 $\mu$ m四方の黄色用Islandパターンマスクを通して40～520mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で照射した。その後、照射された塗布膜が形成されているシリコンウエハー基板をスピン・シャワー現像機(DW-30型;(株)ケミトロニクス製)の水平回転テーブル上に載置し、CD-2000(富士フイルムアーチ(株)製)を60質量%の濃度になるように水で希釈した現像液を用いて23℃で60秒間パドル現像を行ない、シリコンウエハー基板にYellowパターンを形成した。

[0107] Yellowパターンが形成されたシリコンウエハー基板を真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固定し、回転装置によって該シリコンウエハー基板を回転数50rp

mで回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行ない、その後スプレー乾燥した。

[0108] 4) ポストキュア及びポストバーク

乾燥後のシリコンウエハー基板を、温度可変のホットプレート上に該ウエハー基板が接するようにして載置すると共に、UVキュア装置AEW-612A(高圧水銀ランプ; 大日本スクリーン(株)製)を用いて、シリコンウエハー基板に形成されたYellowパターンに対して紫外線を照射した(ポストキュア)。このときのホットプレートの温度及び紫外線照射時間は、下記表1に示す「条件1」の通りである。引き続いて、下記表1の「条件1」に示すように、200℃に調温した前記ホットプレート上で更に5分間加熱することによってポストバークした。このようにして、Yellow画素(Y画素)を形成した。

[0109] 5) 評価

上記のようにして形成したYellow画素について、下記の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

—パターンプロファイルの評価—

まず、測長SEM(S-7800H、日立製作所(株)製)により上記のYellow画素の形成過程において、ポストバーク前の画素パターンの幅を測定し、パターンマスク幅と同じ2  $\mu$  mの幅になるパターンを選択した。次に、選択した該パターンについて、現像後(ポストキュア前)およびポストバーク後のYellowパターンについてそれぞれ1つのパターンの断面が観察できるように分割して試料を作製し、SEM(S-7800H、日立製作所(株)製)を用いて形状を観察、写真撮影をした。

次に、パターン断面を撮影したSEM写真から、パターンの厚みA、及びパターン上部の平坦面端部からそのスノ端部までの長さB(図1を参照)を測り、長さBを厚みAで除して比B/Aを求め、パターンプロファイルを評価するための指標とした。比B/Aは、値が小さいほどパターンプロファイルが良好な矩形状であることを示し、特にパターンプロファイルが理想的な矩形状をなすときは1になる。

[0110] —耐溶剤性の評価—

色度計MCPD-1000(大塚電子(株)製)を用いて、形成されたYellow画素を室温の乳酸エチル(EL)に30分間浸漬する前後での色度変化、すなわち色差( $\Delta E_{ab}$

値)を測定し、 $\Delta E_{ab}$ 値を耐溶剤性の程度を示す指標とした。 $\Delta E_{ab}$ 値は、値の小さい方が耐溶剤性に優れることを示す。また特に、2色目以降の塗布時における混色防止の目安として、色差 $\Delta E_{ab}$ 値は小さいことが望まれる。

[0111] <Red画素の形成>

次に、Yellow画素の形成に用いた光硬化性組成物Yの<組成>中の、染料をValifast Red 3304(染料;オリエント化学工業(株)製)に代えて光硬化性組成物Rを調製したこと以外、上記の<Yellow画素の形成>と同様にして、シリコンウエハー基板上のY画素の非形成領域にRed画素(R画素)を形成し、更に同様の測定、評価を行なった。なお、i線照射時にはパターンが $2\mu\text{m}$ 四方の赤色用Islandパターンマスクを用いた。測定、評価の結果は下記表2に示す。

[0112] <Blue画素の形成>

次に、Yellow画素の形成に用いた光硬化性組成物Yの<組成>中の、染料をValifast Blue 2620(染料;オリエント化学工業(株)製)に代え、更にアルカリ可溶性樹脂を「ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液(共重合比[モル比]=70/30、固形分45%、重量平均分子量5000;アルカリ可溶性樹脂)」に代えて光硬化性組成物Bを調製したこと以外、上記の<Yellow画素の形成>と同様にして、シリコンウエハー基板上のY画素及びR画素の非形成領域にBlue画素(B画素)を形成し、更に同様の測定、評価を行なった。なお、i線照射時にはパターンが $2\mu\text{m}$ 四方の青色用Islandパターンマスクを用いた。測定、評価の結果は下記表2に示す。

以上のようにして、3色よりなるイメージセンサ用カラーフィルタを作製した。

[0113] [表1]

＜ポストキュア及びポストバークの条件＞

	ポストキュア		ポストバーク	
	照射時間 [秒]	プレート温度 [°C]	プレート温度 [°C]	加熱時間 [分]
条件1	60	50	200	5
条件2	60	50	なし	
条件3	15	50	200	5
条件4	15	50	なし	
条件5	60	—	なし	
条件6	60	25	なし	
条件7	60	70	なし	
条件8	なし		200	5

## 実施例 2

[0114] 実施例1の「4) ポストキュア及びポストバーク」において、B画素の形成時におけるポストキュア及びポストバークの条件(表1参照)を、下記表2に示すように「条件1」から「条件2」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

## 実施例 3

[0115] 実施例1の「4) ポストキュア及びポストバーク」において、B画素の形成時におけるポストキュア及びポストバークの条件(表1参照)を、下記表2に示すように「条件1」から「条件3」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

## 実施例 4

[0116] 実施例1において、光硬化性組成物Bの＜組成＞中のベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、上記の共重合体1に代えたこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。



### 実施例 5

- [0117] 実施例3において、光硬化性組成物Bの〈組成〉中のベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、上記の共重合体1に代えたこと以外、実施例3と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

### 実施例 6

- [0118] 実施例1において、光硬化性組成物Bの〈組成〉中のベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、上記の共重合体1に代えると共に、更に「4)ポストキュア及びポストベーク」でのB画素形成時におけるポストキュア及びポストベークの条件(表1参照)を、下記表2に示すように「条件1」から「条件4」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

### 実施例 7

- [0119] 実施例1において、光硬化性組成物Bの〈組成〉中のベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、上記の共重合体1に代えると共に、更に「4)ポストキュア及びポストベーク」でのY画素形成時及びB画素形成時におけるポストキュア及びポストベークの条件(表1参照)を各々、下記表2に示すように「条件1」から「条件5」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

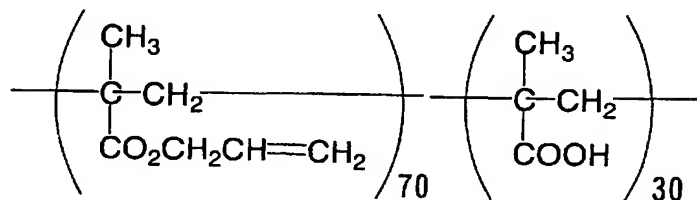
### 実施例 8

- [0120] 実施例1において、光硬化性組成物Bの〈組成〉中のベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、下記の共重合体2(質量平均分子量 $M_w=30,000$ ;アルカリ可溶性樹脂)に代えると共に、更に「4)ポストキュア及びポストベーク」でのY画素形成時及びB画素形成時におけるポストキュア及びポストベークの条件(表1参照)を各々、下記表2に示すように

「条件1」から「条件6」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

[0121] [化6]

共重合体 2



#### 比較例1

[0122] 実施例1の<Blue画素の形成>において、「4)ポストキュア及びポストバーク」でポストキュアを行なわずに、スプレー乾燥後そのままポストバークを行なってB画素を形成するようにしたこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

#### 比較例2

[0123] 実施例4の<Blue画素の形成>において、「4)ポストキュア及びポストバーク」でポストキュアを行なわずに、スプレー乾燥後そのままポストバークを行なってB画素を形成するようにしたこと以外、実施例4と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

#### 比較例3

[0124] 実施例1の<Yellow画素の形成>において、「4)ポストキュア及びポストバーク」でポストキュアを行なわずに、スプレー乾燥後そのままポストバークを行なってY画素を形成するようにしたこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

#### 比較例4

[0125] 実施例1の<Red画素の形成>において、「4)ポストキュア及びポストバーク」でポ

ストキュアを行わずに、スプレー乾燥後そのままポストベークを行なってR画素を形成するようにしたこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

#### 比較例5

[0126] 実施例1において、光硬化性組成物Bの＜組成＞中のベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を、上記の共重合体1に代えたと共に、更に「4）ポストキュア及びポストベーク」でのY画素形成時及びB画素形成時におけるポストキュア及びポストベークの条件（表1参照）を各々、下記表2に示すように「条件1」から各々「条件6」、「条件7」に変更したこと以外、実施例1と同様にして、Y画素、R画素、B画素を順に形成し、更に同様の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表2に示す。

[0127] [表2]

	ポストキュア／ポストベークの条件				B/A		色差 $\Delta E_{ab}$
	Blue	Yellow	Red		現像後 (ポストキュア前)	ポストキュア/ ポストベーク後	
実施例1	条件1	条件1	条件1	Blue :	1.14	1.24	1.67
				Yellow:	1.14	1.16	-
				Red :	1.09	1.16	
実施例2	条件2	条件1	条件1	Blue :	1.14	1.15	1.82
				Yellow:	1.14	1.16	-
				Red :	1.09	1.16	
実施例3	条件3	条件1	条件1	Blue :	1.14	1.56	5.91
				Yellow:	1.14	1.16	-
				Red :	1.09	1.16	
実施例4	条件1	条件1	条件1	Blue :	1.12	1.06	1.29
				Yellow:	1.14	1.16	-
				Red :	1.09	1.16	
実施例5	条件3	条件1	条件1	Blue :	1.12	1.12	3.59
				Yellow:	1.14	1.16	-
				Red :	1.09	1.16	
実施例6	条件4	条件1	条件1	Blue :	1.12	1.05	8.57
				Yellow:	1.14	1.16	-
				Red :	1.09	1.16	
実施例7	条件5	条件5	条件1	Blue :	1.12	1.09	3.63
				Yellow:	1.14	1.10	-
				Red :	1.09	1.16	
実施例8	条件6	条件6	条件1	Blue :	1.15	1.15	3.42
				Yellow:	1.14	1.10	-
				Red :	1.09	1.16	
比較例1	条件8	条件1	条件1	Blue :	1.14	2.18	44.49
				Yellow:	1.14	1.16	-
				Red :	1.09	1.16	
比較例2	条件8	条件1	条件1	Blue :	1.12	>3.00	41.62
				Yellow:	1.14	1.16	-
				Red :	1.09	1.16	
比較例3	条件1	条件8	条件1	Blue :	1.14	1.24	1.67
				Yellow:	1.14	1.50	-
				Red :	1.09	1.16	
比較例4	条件1	条件1	条件8	Blue :	1.14	1.24	1.67
				Yellow:	1.14	1.16	-
				Red :	1.09	1.33	
比較例5	条件7	条件6	条件1	Blue :	1.12	2.36	1.15
				Yellow:	1.14	1.10	-
				Red :	1.09	1.16	

[0128] 上記表2に示すように、染料を含有する光硬化性組成物からなるパターンにポストキュアを行なった実施例では、ポストキュアを行なわなかった比較例に比し、略矩形でパターンプロファイルの良好な画素が得られ、該画素は混色がなく優れた色相を呈するものであった。ポストキュアは、二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂を用いた系(実施例1〜3)でも有効であり、特にアルカリ可溶性樹脂が二重結合を有する系

(実施例4ー8)において効果的であった。

また、実施例では、ポストキュアを行なわなかった比較例に比し、後のポストバークによる熱ダレ等に伴なう形状変形も効果的に抑えられており、ポストバーク後のパターンプロファイルも良好であった。一方、ポストキュアを行なうようにした場合でも、その温度が50℃を超える高温であるとき(比較例5)は、色相の点で優れるものの、ポストバークによる熱ダレ等に伴なう形状変形を十分に抑制することは困難で、画素パターンをイメージセンサ用途に適した矩形状に構成することはできなかった。

さらに、実施例1及び3の結果からポストキュアでの照射時間は長い方(60秒)が良好であった。

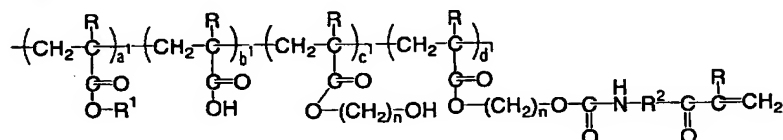
## 請求の範囲

- [1] 染料、アルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、及び光重合開始剤を含む光硬化性組成物を、基板上に直接または他の層を介して塗布し、その後乾燥して塗布膜を形成する工程と、  
前記塗布膜上に、特定のパターンを露光する工程と、  
露光された前記塗布膜をアルカリ現像液で現像処理する工程と、  
現像処理された前記塗布膜に20℃以上50℃以下で加熱しながら紫外線を照射する工程と、  
を含むことを特徴とするイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。
- [2] 紫外線が照射された前記塗布膜を100℃以上300℃以下で加熱処理する工程を更に含む請求項1に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。
- [3] 厚さが3  $\mu$  m以下であり、かつピクセルサイズが5  $\mu$  m以下である画素パターンを形成する請求項1又は2に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。
- [4] 前記紫外線を照射する工程において、現像処理された前記塗布膜に25℃以上40℃以下で加熱しながら紫外線を照射する請求項1～3のいずれか1項に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。
- [5] 前記紫外線を照射する工程において、前記紫外線の波長が、200～300nmである請求項1～4のいずれか1項に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。
- [6] 前記紫外線を照射する工程において、前記紫外線の照射時間が、10～180秒である請求項1～5のいずれか1項に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。
- [7] 前記アルカリ可溶性樹脂が、分子中に重合性二重結合を有する分子鎖を含む請求項1～6のいずれか1項に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。
- [8] 前記アルカリ可溶性樹脂が、分子鎖を側鎖に有し、前記分子鎖は、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びアリル基より選択される少なくとも一種を有する分子鎖である請求項1～6のいずれか1項に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。
- [9] 前記アルカリ可溶性樹脂が、下記一般式(1-1)～一般式(1-3)で表される(メタ)

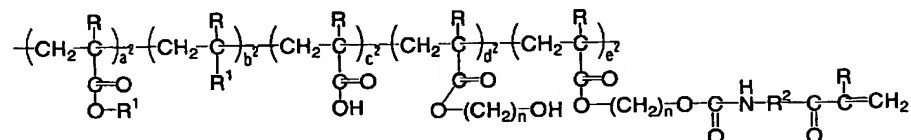
アクリロイル基の少なくとも一つを有する樹脂である請求項1～6のいずれか1項に記載のイメージセンサ用カラーフィルタの製造方法。

[化1]

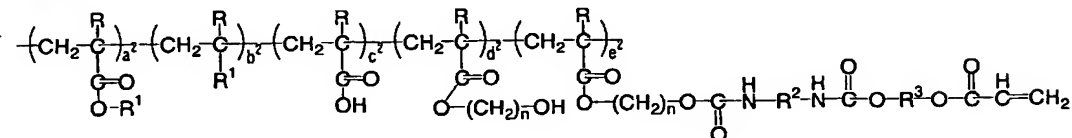
一般式(1-1)



一般式(1-2)

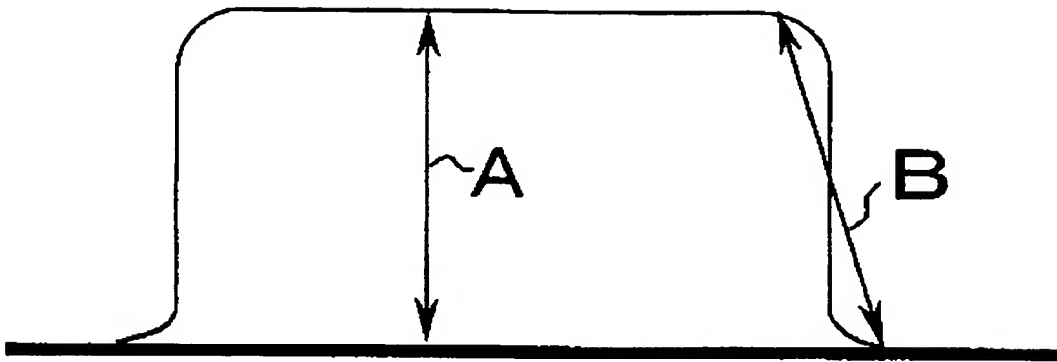


一般式(1-3)



[一般式(1-1)～一般式(1-3)において、Rは、水素原子又はメチル基を表し、R<sup>1</sup>は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～4のアルキル基もしくはアルコキシ基を有するフェニル基、炭素数6～12のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を表し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～18のアルキレン基、炭素数1～4のアルキル基を有するフェニルカルバミン酸エステル基、又は炭素数3～18の脂環式基を有するカルバミン酸エステル基を表し、R<sup>3</sup>は、炭素数2～16の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。前記一般式(1-1)中のa<sup>1</sup>～d<sup>1</sup>、前記一般式(1-2)中のa<sup>2</sup>～e<sup>2</sup>、並びに前記一般式(1-3)中のa<sup>2</sup>～e<sup>2</sup>は、繰り返し単位の含有モル比率(モル%)であり、一般式(1-1)において、b<sup>1</sup>は3～50を、c<sup>1</sup>は3～40を、d<sup>1</sup>は2～60を表し、a<sup>1</sup>+b<sup>1</sup>+c<sup>1</sup>+d<sup>1</sup>=100を満たす。前記一般式(1-2)及び(1-3)において、b<sup>2</sup>は0～85を、c<sup>2</sup>は3～50を、d<sup>2</sup>は3～40を、e<sup>2</sup>は2～60を表し、a<sup>2</sup>+b<sup>2</sup>+c<sup>2</sup>+d<sup>2</sup>+e<sup>2</sup>=100を満たす。nは、2～16を表す。]

[図1]





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017304

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G02B5/20, G03F7/004, H01L27/146

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G02B5/20, G03F7/004, H01L27/146

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-330186 A (Fuji Fuirumu Achi Kabushiki Kaisha), 19 November, 2003 (19.11.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
Y A	JP 11-23829 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 January, 1999 (29.01.99), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 4, 6 5
Y A	JP 10-90515 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 April, 1998 (10.04.98), Claims (Family: none)	1, 2, 4, 6 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 March, 2005 (08.03.05)Date of mailing of the international search report  
29 March, 2005 (29.03.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017304

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-249213 A (Fuji Fuirumu Achi Kabushiki Kaisha), 14 September, 2001 (14.09.01), Par. Nos. [0004], [0037] to [0039] & US 2001/0030821 A1 & EP 1130423 A1	3
A	JP 2003-121627 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 April, 2003 (23.04.03), Par. Nos. [0015] to [0018] (Family: none)	5, 6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B 5/20 G03F 7/004 H01L 27/146

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B 5/20 G03F 7/004 H01L 27/146

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-330186 A (富士フイルムアーチ株式会社) 2003. 11. 19, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 11-23829 A (日立化成工業株式会社) 1999. 01. 29, 全文、全図 (ファミリーなし)	1、2、4、 6
A		5
Y	J P 10-90515 A (大日本印刷株式会社) 1998. 0 4. 10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1、2、4、 6
A		5
A	J P 2001-249213 A (富士フイルムアーチ株式会社) 2001. 09. 14, 段落番号0004、0037-0039	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

竹村 真一郎

2 V

9810

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	& US2001/0030821 A1 & EP 1130423 A1  JP 2003-121627 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 04. 23, 段落番号0015-0018 (ファミリーなし)	5、6